

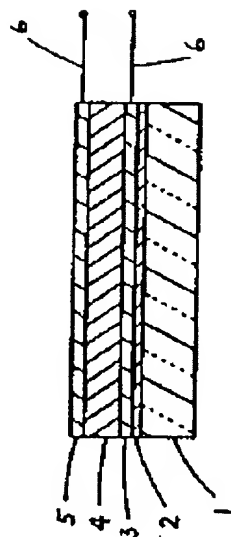
## FLUORINE DOPED TIN OXIDE FILM AND METHOD OF REDUCING RESISTANCE THEREOF

**Patent number:** JP2168507  
**Publication date:** 1990-06-28  
**Inventor:** SATO KAZUO; others: 02  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- international: H01B5/14; H01B13/00  
- european:  
**Application number:** JP19890245181 19890922  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP2168507

**PURPOSE:** To obtain a transparent conductive film having a high degree of transparency, high resistance against active hydrogen type and conductivity improved with the active hydrogen type by controlling the amount of fluorine added to a conductor and conductive electron density within a specified range.

**CONSTITUTION:** A transparent electrode 3 comprising an alkali barrier coat 2 and a fluorine doped tin oxide, a photoelectric conversion layer 4 comprising amorphous silicon hydroxide and a conductive film 5 are respectively formed in sequence on a transparent substrate 1, thereby forming a solar battery. An electrode a has a transparent conductive film of tin oxide composed of 0.01 to 4mol% of fluorine added to tin oxide and the conductive electron density thereof is controlled within  $5 \times 10^{19}$  to  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ . According to the aforesaid construction, a highly transparent film of a small absorption amount is obtained. Also, when the film is exposed to a hydrogen plasma in the formation of  $\alpha$ -Si and the like, the resistance value of the film is reduced to about 1/5 maximum. As a result, high transparency and resistance quality is obtained and the conductivity of the film is improved.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-105166

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)11月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 5/14	A			
13/00	5 0 3 B			
H 0 1 L 31/04				
// C 2 3 C 16/30				

H 0 1 L 31/ 04

請求項の数8 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平1-245181

(22) 出願日 平成1年(1989)9月22日

(65) 公開番号 特開平2-168507

(43) 公開日 平成2年(1990)6月28日

(31) 優先権主張番号 特願昭63-236257

(32) 優先日 昭63(1988)9月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 999999999

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 佐藤 一夫

神奈川県横浜市鶴見区北寺尾7-21-1

(72) 発明者 後藤 芳夫

神奈川県海老名市国分2964-41

(72) 発明者 西村 啓道

神奈川県横浜市緑区東本郷1-24-9

(74) 代理人 弁理士 梅村 繁郎 (外1名)

審査官 辻 徹二

(56) 参考文献 特開 昭61-186478 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 フッ素ドーブ酸化錫膜及びその低抵抗化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素を酸化錫に対し0.01~4mol%含み、電導電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であるフッ素ドーブ酸化錫膜を基板上に形成し、非酸化性雰囲気に曝露することを特徴とするフッ素ドーブ酸化錫膜の低抵抗化方法。

【請求項2】 酸素分圧が100Torr以下の非酸化性雰囲気であることを特徴とする請求項1記載のフッ素ドーブ酸化錫膜の低抵抗化方法。

【請求項3】 基板温度150℃以上で非酸化性雰囲気に曝露することを特徴とする請求項1又は2記載のフッ素ドーブ酸化錫膜の低抵抗化方法。

【請求項4】 水素分圧が0.3~1.5Torrで放電電圧が10~50mW/cm<sup>2</sup>の水素プラズマ中で、基板温度100~300℃において10~120秒間曝露することを特徴とする請求項1記

載のフッ素ドーブ酸化錫膜の低抵抗化方法。

【請求項5】 フッ素を酸化錫に対し0.01~4mol%含み、電導電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ で、基板上に形成され、非酸化性雰囲気に曝露されてなることを特徴とするフッ素ドーブ酸化錫膜。

【請求項6】 透光性基板上にフッ素を酸化錫に対し0.01~4mol%含み、電導電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であるフッ素ドーブ酸化錫膜からなる第1透明電極を形成し、非酸化性雰囲気に曝露し、次いで水素プラズマを用いたグロー放電によってa-Si光電変換層を形成し、次いで第2導電膜を形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項7】 a-Si光電変換層の最初の20Åを水素分圧が0.3~1.5Torr、放電電圧10~50mW/cm<sup>2</sup>のグロー放電を用いて120秒以内に製膜することを特徴とする請求項6

記載の太陽電池の製造方法。

【請求項8】透光性基板上に、フッ素を酸化錫に対し0.01~4mol%含み、電導電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であるフッ素ドーパ酸化錫膜を非酸化性雰囲気に曝露してなる第1透明電極、a-Si光電変換層、第2導電膜を順次積層してなる太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、高性能を有する酸化錫膜、特に太陽電池用基板として有用な酸化錫膜に関するものである。

【従来の技術】

一般に酸化物透明導電膜では低抵抗、高透明であることが要求されるが、導電性を左右する電導電子密度を高くするにつれて可視光域で徐々に光吸収が増加するという矛盾する側面をもっているため一般に低抵抗、高透明を両立させることは極めて困難である。しかし、電力用太陽電池用透明導電基板においては導電性を出来るだけ高く維持したまま透明化を図ることが重要であるとされており、特性の良い基板の開発が必要とされている。

透明導電膜としてはガラス基板上に堆積した酸化錫や酸化インジウムなどが知られており、太陽電池用基体、液晶、電場発光素子等の表示素子用電極等に広く利用されている。特に酸化錫膜は化学的に安定な材料であり、また低価格であることから大面積導電基板として有用であり、主としてアモルファス太陽電池用基板用として活発な研究が行なわれている。現在、ガラス基板上に酸化錫膜を形成する一般的な方法は、四塩化錫を用いたスプレー法、またはCVD法（化学気相蒸着法）であるが、特に高性能な導電膜を形成する場合はCVD法を用いて、活剤としてフッ素（F）を導入する手法が一般的である。しかしこのようにフッ素（F）をドーピングする場合、酸化錫導電膜の比抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台まで到達し、導電性の高い膜が比較的容易に得られる利点を有する反面、逆に透過率の高い膜は逆に得にくい傾向があった。これはフッ素を用いた場合、電導電子密度を比較的容易に増大することが低抵抗化を可能にしている訳であるが、電導電子の増加は光学吸収を招くため透過率は逆に減少してしまうためである。これに対して、逆に電導電子密度の少ない膜では透過率は向上するものの、抵抗増大が著しく、太陽電池等に使用可能な実用的な低抵抗膜は得にくかった。電導電子密度の少ない膜を低抵抗化するためには膜厚を厚くする必要があるがこれは吸収増大を招く。結果的に高透明と低抵抗の両立は困難であった。

一方、一般の上記の導電膜は、たとえばJ.H.Thomas III (Appl.Phys.Lett., 42 (1983) 794), Y.Tawada AND Y.Hamakawa (Proc. Int'l PVSEC-1, Kobe, Japan (1984) 179) 等に明らかにされているように活性還元種に脆弱であり、この導電膜を水素プラズマにさらすと導電膜は黒く変色し透明性を失い、甚だしい場合は粉状になり基板から剥離する。酸化錫膜を形成した導電体上にアモル

ファスシリコン（a-Si）太陽電池を形成する最も一般的な方法はグロー放電法を用いるプラズマCVD法である。この方法を用いる場合アモルファスシリコン（a-Si）・形成初期に導電膜は必ず水素プラズマにさらされるため、水素プラズマによる導電膜の劣化が問題となる。従ってプラズマにさらされる前に高透過率を有していても、僅かでもプラズマにより劣化が生じた場合、この基体を太陽電池に用いれば、導電膜は光の入射側になるため導電体の黒化は交換効率を低下させる原因となる。即ち太陽電池用の基板としての透明導電体においてはまず高透明であることと同時に水素プラズマによる導電膜の透明性が損なわれない特性を有することが極めて重要である。しかし現在までこれらの要件を満たす有効な解決策は見出されていない。

【発明の解決しようとする課題】

本発明は、従来技術が有していた前述の欠点を解消し、低抵抗で高透過率を有し、かつ水素プラズマや水素イオンなどの水素活性種に対して高耐久性を有する高品位のフッ素ドーパの透明導電膜、特にa-Si太陽電池用基板として有用な透明性導電膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明は前述の課題を解決すべくなされたものであり、導電体中のフッ素添加量と電導電子密度を特定の範囲に制御することにより、膜の吸収量が極めて少なく高透明で、かつ活性水素種に対して高耐久であり、活性水素種により導電性が従来技術とは逆に向上する透明導電膜の低抵抗化方法及び該方法により得られる透明導電膜を提供するものである。即ち、フッ素を酸化錫に対し0.01~4mol%含み、電導電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であるフッ素ドーパ酸化錫膜を基板上に形成し、該フッ素ドーパ酸化錫膜を非酸化性雰囲気に曝露することを特徴とするフッ素ドーパ酸化錫膜の低抵抗化方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは酸化錫透明導電膜の透過率を向上させるため、酸化錫透明導電膜中のフッ素添加量を酸化錫に対して0.01~4mol%、かつ導電電子密度が $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下の範囲に制御した場合においてのみ、膜の吸収量が極めて少ない高透明膜が得られ、かつa-Si等の形成時の水素プラズマに曝露すると導電膜の抵抗値が最大で約1/5まで低抵抗化する現象を見出した。これらの膜は非酸化性雰囲気さらしてから10秒たらずで導電性が大きく向上し、透過率は全く変化せずプラズマ耐性に優れている。

本発明のフッ素ドーパ酸化錫膜はスプレー法、CVD法の他、真空蒸着、スパッタリング等PVD法等でも製膜可能であるが、量産性が高く良質な膜が容易に得られるCVD法が特に好ましい。

また、太陽電池の透明電極として用いる場合には、本発

明のフッ素ドーパ酸化錫膜の膜厚は、透過率、抵抗値の両方を考慮すると $500\text{\AA} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

本発明のフッ素ドーパ酸化錫膜は非酸化性雰囲気中に曝露されることによって、透過率抵抗値が最大で約1/5まで低抵抗化されるものである。

非酸化性雰囲気としては酸素分圧が100Torr以下であることが好ましい（第8図参照）。かかる非酸化性雰囲気において、酸素以外の成分としては、窒素、 $\text{H}_2\text{O}$ 、Ar等が使用でき特に限定されない。

又、非酸化性雰囲気中に曝露する際の基板温度としては、低抵抗化が顕著に行えるという点から $150^\circ\text{C}$ 以上、特に $200^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい（第9図参照）。

非酸化性雰囲気として水素プラズマを用いる場合には、水素分圧が $0.3 \sim 1.5\text{ Torr}$ 、放電電力が $10 \sim 50\text{ mW}/\text{cm}^2$ 程度の水素プラズマ中に基板温度が $100 \sim 300^\circ\text{C}$ において $10 \sim 120$ 秒間曝露すると最も低抵抗化が顕著に行なえるので好ましい。

第3図は、本発明のフッ素ドーパ酸化錫膜を透明電極として用いた太陽電池の一例の一部縦断面図を示したものである。第3図において、1は透光性基板、2はアルカリバリアーコート、3は本発明のフッ素ドーパ酸化錫膜からなる第1透明電極、4は水素化アモルファスシリコン（ $\text{a-Si:H}$ ）からなる光電変換層、5は第2導電膜であり、導線6によって光電変換層4において得られた起電力を取り出すようにしたものである。

本発明のフッ素ドーパ酸化錫膜3を形成する透光性基板1としては、透明性、光学的特性、耐久性、電気的特性等の点から、ソーダライムシリケートガラス板、アルミノシリケートガラス板、珪酸塩ガラス板、リチウムアルミノシリケートガラス板等のアルカリ含有ガラス板、低アルカリ含有ガラス板、あるいは無アルカリガラス板、石英ガラス板などが好ましいが、場合によっては透明性プラスチック板、あるいは透明性プラスチックフィルムを使用することもできる。なお、ソーダライムシリケートガラス板などのアルカリ含有ガラス板、あるいは低アルカリ含有ガラス板においては、その表面のアルカリ成分が溶出して、その上に形成された透明導電膜にヘイズ（曇り）が発生する場合があるので、これを防止するために上記ガラス板の透明導電膜形成面側に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の酸化物を主体とするアルカリバリアーコート2を形成しておくのが好ましい。

本発明のフッ素ドーパ酸化錫膜は、上述のように、酸素分圧が100Torr以下の非酸化性雰囲気中、例えば水素分圧が $0.3 \sim 1.5\text{ Torr}$ 、放電電力が $10 \sim 50\text{ mW}/\text{cm}^2$ 程度の水素プラズマ中に基板温度が $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の条件で $10 \sim 120$ 秒間曝露すると高透過率を維持したまま最も顕著に低抵抗化が行なえる。一方、透明導電膜上にグロー放電により $\text{a-Si:H}$ を製膜する際、 $\text{a-Si:H}$ 膜が最低 $20\text{\AA}$ 程度形成されると、グロー放電による水素プラズマが透明導電膜に影響を与えることはほとんどなくなる。従って、本発

明のフッ素ドーパ酸化錫膜上にグロー放電によって $\text{a-Si:H}$ 膜を形成する際、上述の低抵抗化の条件でグロー放電を行ない、最も低抵抗が得られたところでそれ以上の水素プラズマの影響を受けないようにすることが大変好ましい。即ち、 $\text{a-Si:H}$ 膜の最初の約 $20\text{\AA}$ を $10 \sim 120$ 秒間に製膜すれば、最も低抵抗のドーパ酸化錫膜上に $\text{a-Si:H}$ 膜を形成でき、太陽電池の変換効率の向上に大きく寄与することが期待される。

#### 〔作用〕

本発明においてフッ素を酸化錫に対し $0.01 \sim 4\text{ mol}\%$ 含み、電導電子密度が $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ であるフッ素ドーパ酸化錫膜を $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ やAr等の不活性ガス等の非酸化性雰囲気中にさらすことによって、酸化錫膜から酸素原子が一部除去され酸素不足の状態となって粒界近傍のキャリア濃度が増大し、ホール移動度が増大するため、低抵抗化が促進されるものと考えられる。

又、水素プラズマ中に曝露することによって、酸化錫の粒界の電荷を水素が中和し、結晶粒界におけるポテンシャルバリアの高さを低下させホール移動度を増大させるために低抵抗化が促進されるものと考えられる。

以上のような効果は、フッ素が酸化錫に対し $4\text{ mol}\%$ 以下含まれ、キャリア濃度が $4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以下であるようなフッ素ドーパ酸化錫膜において、最も顕著であると考えられる。

本発明において、酸化錫膜中のフッ素含有量が $4\text{ mol}\%$ 以下の膜において顕著な低抵抗化が認められるのは、フッ素が $4\text{ mol}\%$ 以上含まれていると膜中に $\text{Sn-F}$ 結合ができたり、粒界にFが偏析したりする為に、酸素原子が除去されてホール移動度が移動するのが妨げられるからと考えられる。

又、電導電子密度を $4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以下の膜において顕著な低抵抗化が認められるのは、 $4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上となるとFの粒界への偏析が発生し、やはり同様に、酸素原子が除去されてホール移動度が増大するのが妨げられるからと考えられる。又、電導電子密度が $4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上になると、自由電子による吸収が多くなり、透過率が低くなってしまいうという欠点もある。

又、フッ素含有量が $0.01\text{ mol}\%$ 未満であると、酸化錫膜の結晶性が悪くなり、抵抗値が高い膜となってしまう、又、抵抗値は電導電子密度と移動度の積に反比例するため、電導電子密度が $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 未満であると、抵抗値の絶対値が高くなり、低抵抗の透明導電膜として実用的な膜が得られないため、好ましくない。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。

##### 実施例および比較例 1

##### 〔水素プラズマによる低抵抗化〕

アルカリバリアーコートとして約 $1000\text{\AA}$ の膜厚のシリカ膜が形成されたガラス基板（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ ）を用意し、十分に洗浄した後、シリカ膜上に常圧CVD法により

四塩化錫を主原料とし、水との加水分解反応により表2のような各種酸化錫透明導電膜を形成した。膜中のフッ素添加量および電気特性の制御はドーパントであるフッ酸の供給量を変化させることにより行なった。またフッ素ドーピングを促進させるためメタノールの添加を行なった。基板温度は500℃から600℃の範囲で製膜した。サンプルとして表2に示すように各種の抵抗及び透過率を有する膜を作成した。膜中のフッ素含有量は酸化錫膜を亜鉛を含む塩酸中で溶解した後、ガスクロマトグラフィーにより定量分析を行なった。フッ素含有量は酸化錫に

表

サンプルNo	フッ素濃度 (モル%)	電導電子密度 ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	成膜後特性		プラズマ処理後特性	
			透過率(%)	表面抵抗 $R_s$ ( $\Omega/\square$ )	透過率(%)	表面抵抗 $R_p$ ( $\Omega/\square$ )
1(実施例)	0.5	1.0	86	60	86	10
2(実施例)	1.5	2.5	84	19	84	6
3(実施例)	3.0	3.5	82	7	82	6
4(実施例)	4.0	4.0	81	6	81	5
5(比較例)	5.0	4.5	78	5	77	5
6(比較例)	<0.01	0.4	85	500	85	50
7(比較例)	5.5	3.5	80	10	80	7

表2から明らかなようにフッ素濃度がモル比で0.01mol%以上、4mol%以下にある膜は成膜時において高い透過率を示し、プラズマ処理後も透過率は変化しない。又電気特性(表面抵抗)は成膜後には比較的高い値を示していてもプラズマ曝露後には抵抗値が最大で1/5まで減少するため、低抵抗となる。特にサンプル1に示すような電子密度の低い膜では透過率は86%と極めて高いが抵抗も高いが、プラズマ曝露後には充分低抵抗化し高透明低抵抗化が実現されることがわかる。これに対してサンプル6に示すようにフッ素含有量が0.01モル%未満の膜では抵抗の減少は見られるがもともとその絶対値が高いためプラズマ処理後も実用的な低抵抗値(10数 $\Omega/\square$ 以下)は得られない。またサンプル7に見られるようにフッ素濃度が電子濃度に対して特に高い膜では透過率が低く(サンプル3に比べ)抵抗の減少度も小さいため全体としての特性はよくならない。このように本発明の導電基板は水素プラズマ処理後に電気特性の向上が見られ、高透明、低抵抗となるため太陽電池用基板として最適なものとなる。

第1図に、プラズマ曝露時の表面抵抗変化の水素プラズマ曝露時間依存性をサンプル1とサンプル5について表3の条件で調べた結果を示す。

対するモル%で表わした。又電子密度はホール効果(van der Pauw法)の測定により求めた。これらについて表1に示す条件で水素プラズマ曝露試験を行なった。結果を表2に示す。

表

1

基板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	放電圧力 (Torr)	放電電力 (W)	曝露時間 (秒)
250	0.7	5	120

2

表

3

基板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	放電圧力 (Torr)	放電電力 (W)	曝露時間 (秒)
250	0.7	5	0~120

サンプル1の場合(曲線A)、10秒後に抵抗値は1/5に低下し120秒まで一定の抵抗値を保つ。これに対してサンプル5の場合(曲線B)、抵抗値は殆ど変化しない。300秒以上の処理により膜に還元が生じるためいずれの膜の抵抗も急増する。

第2図に、水素プラズマ曝露時の表面抵抗変化の基板温度依存性をサンプル1とサンプル5について表4の条件で調べた結果を示す。

表

4

基板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	放電圧力 (Torr)	放電電力 (W)	曝露時間 (秒)
50~350	0.7	5	60

サンプル1の場合(曲線C)、約100℃以上で抵抗値は1/2から1/5に低下し300℃までの温度範囲で低抵抗化する。350℃でも低抵抗であるが僅かに透過率に劣化が見られるため実用的な温度範囲は100℃以上300℃以下の範囲に限られる。これに対して、サンプル5の場合(曲線D)、抵抗値は300℃まで殆ど変化せず、350℃以上で増

加の傾向が見られる。このように実施例の場合プラズマ処理による電気特性の改善が見られるが比較例の場合全く向上は見られないことがわかる。第4図に酸化錫膜中のフッ素含有量と、表1に示した条件による水素プラズマ曝露試験の前後の表面抵抗率化との関係、第5図に酸化錫膜中の電導電子密度と、表1に示した条件による水素プラズマ曝露試験の前後の表面抵抗率化との関係を示す。

フッ素濃度が4mol%以下、又、電導電子密度  $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下のときに、水素プラズマ曝露による低抵抗化の効果が得られていることがわかる。

以上示したようにフッ素濃度と電導電子密度をある特定の範囲に制御することにより、透過率の高い透明導電膜が実現できることに加えて、a-Si形成時の水素プラズ

マ雰囲気下にさらした場合、基板温度100℃以上300℃以下の広い温度範囲において120秒以下の曝露により電気特性を大きく向上させることが可能である。電気的特性の向上に伴う光学的特性の変化は全くない。従って、これらの基板を太陽電池基板に用いた場合、高透明性、低抵抗、プラズマ耐性の3要素の相乗効果により、その変換効率を大きく向上させることが可能となる。

実施例および比較例2

〔窒素アニールによる低抵抗化〕

上記実施例1と同様の方法で表5に示すような各種の抵抗及び透過率を有する膜を作成した。フッ素含有量及び透過率を有する膜を作成した。フッ素含有量及び電子密度も実施例1と同様にして測定した。

5

サンプルNo.	フッ素濃度 (モル%)	電子密度 ( $\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ )	成膜後特性		プラズマ処理*後特性	
			透過率(%)	表面抵抗 $R_s$ ( $\Omega/\square$ )	透過率(%)	表面抵抗 $R_s$ ( $\Omega/\square$ )
1(実施例)	0.5	1.3	85	37	85	8
2(実施例)	1.3	1.7	85	61	85	8
3(実施例)	2.0	2.6	83	10	83	6
4(比較例)	6.0	5.1	81	5	81	5
5(比較例)	<0.01	0.3	84	1200	84	100

\* アニール処理：窒素雰囲気( $\text{N}_2$ 約100%)、500℃、10分間

表 6

雰囲気ガス	処理温度 (℃)	酸素分圧 (Torr)	アニール時間 (分)
窒素(常圧)	100~600	0~120	0~60

第6図に酸化錫膜中のフッ素含有量と、 $\text{N}_2$ 約100%、常圧、500℃、10分の窒素アニール処理の前後の表面抵抗変化との関係、7図に酸化錫膜中の電導電子密度と、 $\text{N}_2$ 約100%、常圧、500℃、10分の窒素アニール処理の前後の表面抵抗変化との関係を示す。

フッ素濃度が4mol%以下、又、電導電子密度が  $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  以下のときに、窒素アニール処理による低抵抗化の効果が得られていることがわかる。

表5から明らかなようにフッ素濃度がモル比で0.01%以上、4%以下にある膜は成膜時において高い透過率を示し、窒素雰囲気中アニール処理後も透過率は変化しない。また、電気特性(表面抵抗)は成膜後には比較的高い値を示していてもアニール後には抵抗値が最大で1/5まで減少するため、低抵抗となる。

特にサンプル1に示す様に、電子密度の低い膜では、透過率は85%と極めて高いが抵抗も高い膜はアニール後には充分低抵抗化し高透明低抵抗が実現されることがわかる。これに対してサンプル5に示すようにフッ素含有量

が0.01モル%以下の膜では抵抗の減少が見られるがもととその絶対値が高いためアニール処理後にも実用的な低抵抗値(10数 $\Omega/\square$ 以下)は得られない。

またサンプル5に見られるようにフッ素濃度が電子密度に対して特に高い膜では透過率が低い(サンプル3に比べ)上に抵抗の変化もみられず全体としての特性は良くならない。

このように本発明の導電基板は窒素アニール後に電気特性の向上が見られ、高透明、低抵抗となるため太陽電池用基板とし最適なものとなる。

以上示したようにフッ素濃度と電導電子密度をある特定の範囲に制御することにより、本透過率の高い透明導電膜が実現できる。

第8図は窒素アニール処理(常圧、500℃、10分間)による表面抵抗変化の窒素雰囲気中の酸素分圧依存性を示す。酸素分圧100Torr以下でアニール処理効果が認められていることがわかる。

第9図に窒素アニール処理(常圧、 $\text{N}_2$ 約100%、10分間)による表面抵抗変化のアニール処理時の基板温度依存性を示す。基板温度150℃以上、特に200℃以上で顕著なアニール処理効果が得られていることがわかる。

なお、アニール処理時間については、水素プラズマ曝露時とほぼ同様で、10秒程度で低抵抗化の効果があらわれる。

これらの特性向上は酸素分圧が100Torr以下であれば酸素以外の不活性ガス雰囲気でも可能である。使用ガスとしてはアルゴン、ネオン、ヘリウム等の希ガス、または還元雰囲気ガスである水素が適当である。また真空中でも同等のアニール効果が得られる。

なおフッ素濃度と電導密度の範囲はそれぞれ0.01~4mol%、 $5 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、特に0.1~4mol%、 $1 \times 10^{10} \sim 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の範囲が望ましく、この場合特に高透明低抵抗の優れた透明導膜が得られる。

アニール後の膜は電気的特性の向上に伴う光学的特性の変化は全く見られない。従って、これらの基板を太陽電池に用いた場合、高透明性、低抵抗の相乗効果により、その変換効率を大きく向上させることが可能となる。

#### 【発明の効果】

本発明によれば、透明導電膜の透過率を高く維持したまま水素プラズマ雰囲気下に僅か10秒程度さらすことにより抵抗値を大きく減少させることが可能となる。従って、高透過性、低抵抗、水素プラズマ耐性が必要とされる太陽電池基板に用いた場合、アモルファス層形成後において、これらのすべての要件を満足するため、その変換効率を大きく向上させることが可能となる。

又、本発明のフッ素ドープ酸化錫膜は酸素雰囲気、あるいは $\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気、アルゴン等の不活性ガスなどの非酸化性雰囲気中に放置することによっても、高透過率のまま低抵抗を得ることができるので他方向に応用可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図、第2図は、フッ素ドープ酸化錫膜における水素プラズマ曝露時の表面低抵抗変化の水素プラズマ曝露時間依存性、基板温度依存性をそれぞれ示すグラフである。

第3図は本発明のフッ素ドープ酸化錫膜を透明電極として用いた太陽電池の一例の一部縦断面図である。

第4図、第5図は、フッ素ドープ酸化錫膜におけるフッ素含有量、及び電導電子密度と、水素プラズマ曝露試験による表面抵抗変化との関係をそれぞれ示すグラフである。

第6図、第7図は、フッ素ドープ酸化錫膜におけるフッ素含有量、及び電導電子密度と、酸素アニール処理による表面抵抗変化との関係をそれぞれ示すグラフである。

第8図、第9図は、フッ素ドープ酸化錫膜における酸素アニール処理時の表面抵抗変化のアニール雰囲気中の酸素分圧依存性、基板温度依存性をそれぞれ示すグラフである。

1:透光性基板

2:アルカリバリアーコート

3:本発明のフッ素ドープ酸化錫膜からなる第1透明電極

4:水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)からなる光電変換層

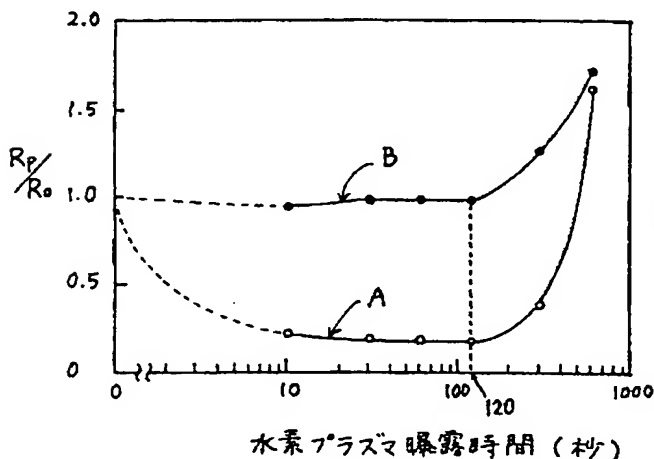
5:第2導電膜

6:導線

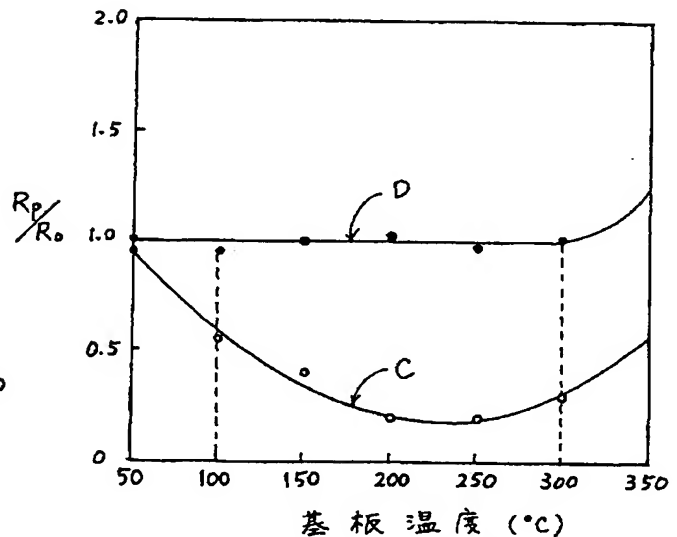
$R_0$ :非酸化性雰囲気曝露前の表面抵抗

$R_p$ :非酸化性雰囲気曝露後の表面抵抗

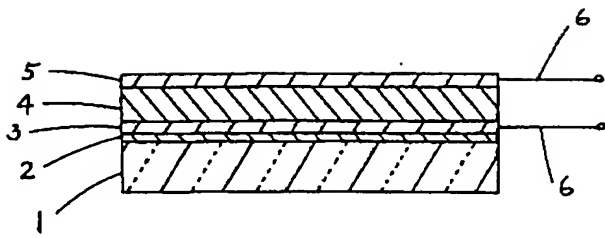
【第1図】



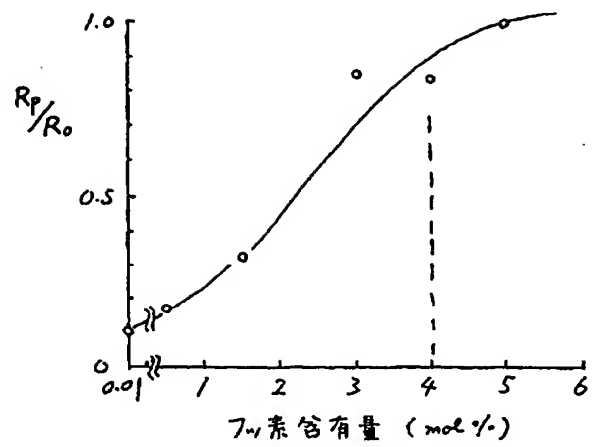
【第2図】



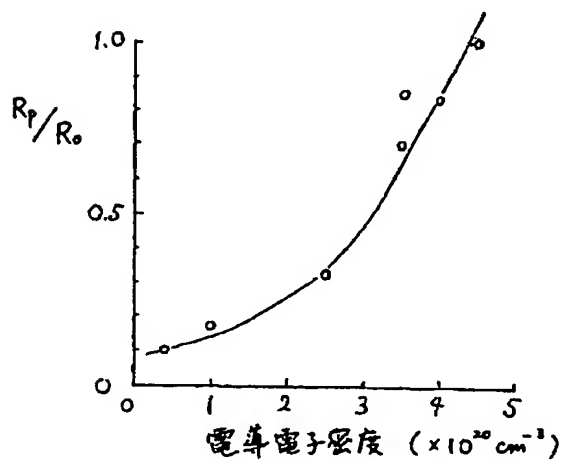
【第3図】



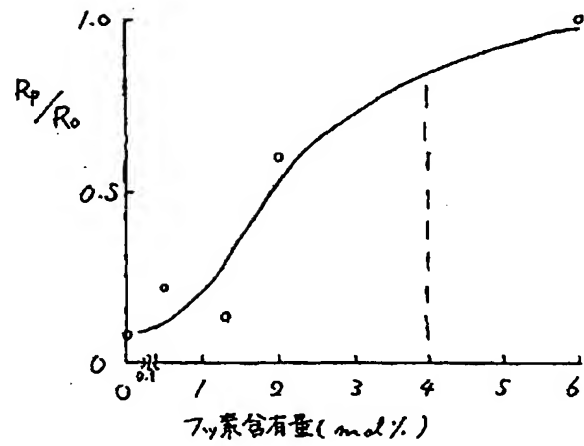
【第4図】



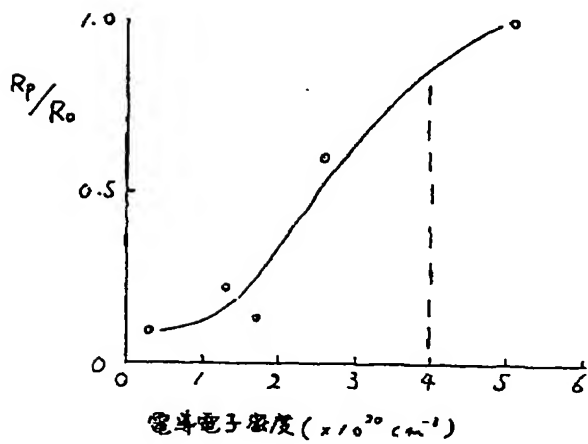
【第5図】



【第6図】

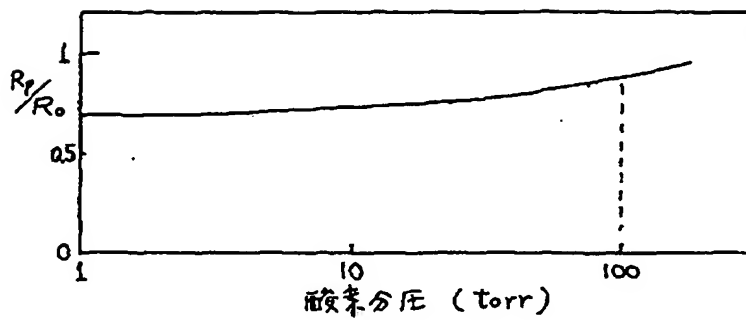


【第7図】





【第8图】



【第9图】

